

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-110328

(43)Date of publication of application : 10.04.1992

(51)Int.Cl. C08J 7/00
C08J 7/16
C08J 9/224

(21)Application number : 02-231894

(71)Applicant : TERUMO CORP

(22)Date of filing : 31.08.1990

(72)Inventor : KOMATSU KIYOSHI
ONISHI MASATO

(54) METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING FUNCTIONAL FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title film having plasma polymn. layers having uniform quality without being accompanied by staining or quality degradation by cleaning a film, conveying the cleaned film, and forming plasma polymn. layers on both surfaces of the cleaned film, each step being conducted under specified conditions.

CONSTITUTION: After both surfaces of a film (e.g. a porous PP film) are cleaned simultaneously in vacuo pref. by vacuum plasma discharge, the cleaned film is conveyed in vacuo to a position, where plasma polymn. is conducted in vacuo, thus forming plasma polymn. layers (e.g. by feeding methoxyethyl acrylate under Ar plasma discharge to polymerize) on both cleaned surfaces simultaneously.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-110328

⑬ Int. Cl.⁶C 08 J 7/00
7/18
9/224

識別記号

3 0 6

庁内整理番号

7258-4F
7258-4F
7148-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 機能性フィルム状物の製造方法およびその製造装置

⑯ 特 願 平2-231804

⑰ 出 願 平2(1990)8月31日

⑱ 発 明 者 小 松 清 神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地 テルモ株式会社
内
⑲ 発 明 者 大 西 誠 人 神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地 テルモ株式会社
内
⑳ 出 願 人 テルモ株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 藤島 洋一郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

機能性フィルム状物の製造方法
およびその製造装置

2. 特許請求の範囲

1. 真空雰囲気中において被処理フィルム状物の両表面をそれぞれ同時に洗浄する工程と、

真空雰囲気中においてプラズマ重合を行うことにより、前記洗浄した被処理フィルム状物の両表面にそれぞれ同時にプラズマ重合層を形成する工程と、

前記洗浄が行われる位置とプラズマ重合が行われる位置との間で被処理フィルム状物を真空雰囲気を保持した状態で移送させる工程とを備えたことを特徴とする機能性フィルム状物の製造方法。

2. 前記被処理フィルム状物の洗浄を真空プラズマ放電により行う請求項1記載の機能性フィルム状物の製造方法。

3. 内部に少なくとも一対の準備室およびプラ

ズマ重合室を有する真空槽本体と、

この真空槽本体内の各部屋を排気する排気手段と、

被処理フィルム状物を前記準備室とプラズマ重合室との間で往復移動可能に移送させる移送機構と、

前記プラズマ重合室に設けられ、被処理フィルム状物の両表面それぞれに同時にプラズマ重合層を形成する両面プラズマ重合手段とを備えたことを特徴とする機能性フィルム状物の製造装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は機能性フィルム状物の製造方法およびその製造装置に係わり、特に高分子多孔質膜等のフィルム状物の両表面にそれぞれプラズマ重合層を形成してなる機能性フィルム状物の製造方法およびその製造装置に関する。

〔従来の技術〕

高分子多孔質膜は、その操作性、経済性等の多く

特開平 4-110328(2)

の利点を有するために、透過、透折等の物質分使用の膜として多くの分野で応用されている。

ところで、近年、このような既存の高分子多孔質膜の表面をさまざまな方法により加工して、表面の改良を行う加工技術、すなわち材料表面の高機能化技術が非常に盛んになってきた。たとえば、親水性多孔質膜の親水化処理のためにプラズマ重合装置やプラズマグラフト重合装置が用いられている。プラズマグラフト重合では、ポリプロピレンやポリフッ化ビニリデン等を基材とした高分子多孔質膜の最表面に、重合開始点となる分子またはラジアルの存在が重要となる。そのため、重合開始時には膜表面に含まれる吸着分子のような重合に支障をきたす不純物を予め除去しておく必要がある。また、この後、逆相重合可能な単量体を反応させてプラズマ重合としたプラズマ重合層を形成させるために、プラズマ用ガスを供給し、真空プラズマ放電を行うが、このプロセス中は反応槽壁あるいはフィルム搬送用の機構も含め極力真空中での汚染不純物の発生を抑える必要がある。一般に、ポリプロピレン等の多孔質膜

フィルムは、処理前は大気に設置されることが多く、従来は重合の際に予め真空槽にセットし、真空排気することで大気中で吸着した水や種々の汚染物を除去している。

ところで、このような多孔質膜フィルムの両面にそれぞれプラズマ重合層を形成する場合、従来の方法としては、片面をプラズマ処理した後、装置内を大気圧に戻して多孔質膜フィルムを反転させて再びもう一方の片面を処理する方法と、プラズマ重合用の電極を2組互い違いに設置し、多孔質膜フィルムの片面づつを別々の位置で行う方法がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述の従来の方法では、前者の場合には多孔質膜フィルムは一旦装置外へ取り出されるため、大気に接触し、このため多孔質膜フィルムが変質したり汚染されるおそれがある。特に、合成高分子や天然高分子などの基材では、その基材中に多量の不純物（ガスや水分）が潜存しており、従来の真空排気に頼って不純物を除去する方法では、短時間に十分な除去を行うことができないことがあり、

3

しばしば問題となっていた。また、この不純物やスパッタリング時に生成される基材の分解ガスのために、効率良く早い速度で、しかも均質のスパッタリング膜を形成したり、高純度の薄膜を形成することが困難であった。一方、後者の方法では、スパッタリングを行う位置が異なるため、両表面で均質な膜が得られないことがある。また、装置の容積が大きくなったり、電極や電源が増えるため、経済的でないという問題もあった。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、被処理フィルム状物の両表面にそれぞれ短時間で均質なプラズマ重合層を形成できるとともに、処理中に被処理フィルム状物が大気に接触することがなく、膜表面に変質が生じたり、不純物で汚染されるおそれなく、安定した機能性フィルム状物を製造でき、しかも装置の容積を大きくする必要がなく、経済性にも優れた機能性フィルム状物の製造方法およびその製造装置を提供することにある。
〔課題を解決するための手段〕

本発明による機能性フィルム状物の製造方法は、

4

真空雰囲気中において被処理フィルム状物の両表面をそれぞれ同時に汚浄化する工程と、真空雰囲気中においてプラズマ重合を行うことにより、前記汚浄化した被処理フィルム状物の両表面にそれぞれ同時にプラズマ重合層を形成する工程と、前記汚浄化が行われる位置とプラズマ重合が行われる位置との間で被処理フィルム状物を真空雰囲気を持続した状態で移送させる工程とを備えている。

この方法では、被処理フィルム状物の汚浄化、移送およびプラズマ重合の各プロセスが真空雰囲気中で連続して行われるため、各工程間で被処理フィルム状物が大気中にふれることがなく、よって膜表面に変質が生じたり、不純物で汚染されることがない。しかも、被処理フィルム状物の両表面にそれぞれ同時にプラズマ重合層を形成するので、均質な膜が得られる。

また、本発明による機能性フィルム状物の製造方法は、前記被処理フィルム状物の汚浄化を真空プラズマ放電により行うものである。

この方法によれば、被処理フィルム状物の表面の

5

6

特開平 4-110328(3)

吸着分子等の不純物を除去するのみならず、表面の分解（エッチング）—架橋構造の形成が促進される。したがって、プラズマ重合時に基材の分解に起因して生ずる放出ガスが減少し、プラズマ重合速度やプラズマ重合層の純度および基材への付着性が向上する。また、両表面を同時にプラズマ放電により清浄化することにより、片側で行う場合より効率良く基材に密着した不純物を除去することができる。

また、本発明による機能性フィルム状物の製造装置は、内部に少なくとも一対の準備室およびプラズマ重合室を有する真空槽本体と、この真空槽本体内の各部屋を排気する排気手段と、被処理フィルム状物を前記準備室とプラズマ重合室との間で往復移動可能に移送させる移送機構と、前記プラズマ重合室に設けられ、被処理フィルム状物の両表面それぞれに同時にプラズマ重合層を形成する両面プラズマ重合手段とを備えている。

この装置では、被処理フィルム状物を準備室とプラズマ重合室との間で双方向に自在に移送させることができ、清浄化およびプラズマ重合の各プロセス

を安定して行うことができる。また、被処理フィルム状物の両表面に同時にプラズマ重合を行うので、電極を交互に配設する必要がなく、よって装置の容量が小さくなり、経済的でもある。

〔実施例〕

以下、図面を参照して本発明の実施例を説明する。

第1図は本発明の一実施例に係わる機能性膜の製造装置の内部構造を表わし、第2図はその外観構造を表わすものである。図中、11は真空槽本体であり、この真空槽本体11の内部の両側にはそれぞれ準備室12、13が設けられ、これらの準備室12、13間にプラズマ重合室14およびスパッタ室15が隣接して設けられている。準備室12、13、グラフト重合室14およびスパッタ室15の底面部分にはそれぞれ図示しない真空ポンプに接続された排気口16a、16b、17a、17bが設けられ、真空槽本体11内の排気を行うようになっている。真空度としては、 10^{-6} Torr以下の高真空雰囲気にすることが好ましく、その真空ポンプとしては、炭化水素による汚染を防止するためにドライポンプであ

7

8

るターボ分子ポンプやクライオポンプを用いることが好ましい。

プラズマ重合室14にはプラズマ重合装置18が設けられている。このプラズマ重合装置18は、平板電極19、20、トリガ電極21および2つの重合用単量体導入口23を有し、真空槽本体11の外部に設けられた電源24a、24bにより平板電極19、20間にプラズマ放電を生じさせ被処理フィルム状物、たとえばポリプロピレンの多孔質膜フィルム25の両表面にそれぞれプラズマ重合層を形成する。なお、電極24a、24bにはそれぞれマッチングボックス54を介して電源55から高周波が供給されるようになっている。プラズマ重合の主なパラメータは、供給ガスの種類と流量、放電動作圧力等であるが、装置はこれらパラメータを独立して制御できなければならない。これらのパラメータの精密な制御は以下の方法で行われる。

（1）供給ガス

前述のスパッタ室15におけるプラズマ用ガス導入口22からプラズマ用の不活性ガスとしてアルゴ

ン（Ar）、また重合用単量体導入口23からプラズマ重合に必要なガス、たとえばメトキシエチルアクリレート（MEA）を供給する。アルゴンガスを導入するのは、プラズマ重合の供給ガスを希釈するだけでなく、多孔質膜フィルム25をアルゴンプラズマ放電中に曝して、膜表面の清浄化を行うことも目的としている。また、プラズマ重合でガスを替える際には、多孔質膜フィルム25をセットせずにアルゴンプラズマ放電をさせ、真空槽壁や真空中にある種々の装置のクリーニングを行い、異ガスおよび反応生成物の残留成分による干渉を極力除す。

（2）供給ガス流量

プラズマ重合やプラズマグラフト重合に用いるガスの流量は、マスフローコントローラ（MFC）により正確に制御する。マスフローコントローラは真空槽本体11と図示しないガスボンベとの間に配設され、流路に設けたヒータが流れるガス量に依存して奪われる熱量を抵抗値の変化で検出し、常にこの値が設定値になるようにガス量を調整する。多孔質膜フィルム25の両表面を同時にプラズマ重合する

9

10

特開平 4-110328(4)

場合は、2つの重合用単量体導入口23から同時に重合用ガスを供給する。また、2つの重合用単量体導入口23から互いに異なるガスを供給することにより、多孔質膜フィルム25の両端面で異なる機能を付与することができる。

(3) 放電動作圧力

プラズマ用ガス導入口22からアルゴン、また重合用単量体導入口23からプラズマ重合に必要なガス、たとえばメトキシエチルアクリレートをそれぞれ真空槽本体11内に流しながら、圧力を一定に保持してプラズマ放電を行う必要がある。通常、動作圧力は0.01〜数Torrであり、このときの真空排気の主ポンプはこの範囲で排気能力の大きいメカニカル・ブースター・ポンプ(MBP)を用いる。この圧力を一定に保持することはガス流量に係わるが、ガス流量の調整は排気系に開口可変バルブ(コンダクタンスバルブ)を設け、コンダクタンスを調整することにより行う。

一方、スパッタ室15には平行平板型のスパッタ装置26が配設されている。このスパッタ装置26

は、多孔質膜フィルム25の上下に近接して設けられた2つのプラズマ用ガス導入口22、および上下に對向して設けられた電極27、27bとを有している。これら電極27、27bにはたとえば銀(Ag)からなるターゲット28、29が配設されており、真空槽本体11の外壁に配設された電極30a、30bにより電極27a、27bの間に高周波によるプラズマ放電を生じさせ、ターゲット28、29による両端面同時のスパッタリングを行い、これにより多孔質膜フィルム25の両端面それぞれに膜の形成を同時に形成して抗腐性を付与するものである。なお、電極30a、30bにはそれぞれマッチングボックス55を介して電源57から高周波が供給されるようになっている。その他の構成はプラズマ重合室14の場合と同様であるので、その説明は省略する。

導出室12、13にはそれぞれ一對の巻取・巻出機構31、32が配設されている。一方の巻取・巻出機構31は、多孔質膜フィルム25を巻き付けるためのアルミニウム製のボビン33と、多孔質膜

1 1

フィルム25を案内するためのガイドローラ34、35とにより構成されている。他方の巻取・巻出機構32は、ボビン36、ガイドローラ37、38、39および張力制御機構40により構成されている。張力制御機構40は、ガイドローラ39を軸41により回転可能に支持するとともにその中央部において軸42により支持部材43に回転可能に軸支されたテンションアーム44と、このアーム44の他端部に取り付けられた重り45とにより構成される。この張力制御機構40は、走行中の多孔質膜フィルム25の張力をテンションアーム44で検知するので、このテンションアーム44の水平方向に対する角度、すなわち多孔質膜フィルム25の張力が常時一定になるように図示しないバックテンション用のモータのトルクを自動的に調整するものである。また、多孔質膜フィルム25の走行速度はプラズマにさらす時間を決定する重要なパラメータになる。この走行速度は1〜10(mm/min)の範囲で任意に選択される。走行速度の検知は、ガイドローラ35と同軸に取り付けた図示しないエンコーダにより行

1 2

われる。このエンコーダの出力とモータ駆動回路の設定値とが絶えず比較されフィードバックがかけられ、これにより多孔質膜フィルム25が一定の速度で移送されるようになっている。

プラズマ重合室14とスパッタ室15との間、プラズマ重合室14と導出室12との間、スパッタ室15と導出室13との間にはそれぞれ仕切手段としての仕切板46、47、48が設けられており、これらの仕切板46〜48により各プロセスの他のプロセスへの影響を防止している。これら仕切板46〜48にはそれぞれ多孔質膜フィルム25が通過可能な窓49が形成されている。両側の仕切板47、48の上半分は図示しないエアシリンダ等によりそれぞれ軸50を中心に昇降装置12、13側に向けて開閉可能となっており、これにより真空槽本体11の内部のクリーニングが容易になっている。

また、真空槽本体11の前壁にはレール51に沿って上下に移動可能な開閉扉52が設けられ、この開閉扉52には観察用の窓53が設けられている。

このような構成において、本発明の機能性膜の

1 3

1 4

特開平 4-110328(5)

製造装置では、先ず、多孔質膜フィルム25を準備室12、13の巻取・巻出機構31、32間にセットした後、真空槽本体11の内部を真空状態に達気して大気中で吸着した水や汚染物を除去する。表面の清浄化をさらに行う必要があるれば、巻取・巻出機構31により多孔質膜フィルム25を巻き取りながらスパッタ室15でアルゴンプラズマ処理を行い不純物の除去を促進させる。この多孔質膜フィルム25の表面の清浄化が終了すると、巻取・巻出機構31、32を駆動させ、多孔質膜フィルム25をスパッタ室15へ移送させる。スパッタ室15では膜のスパッタリングが行われ、多孔質膜フィルム25の両表面に同時に抗菌性の銀の薄膜が形成される。続いて、この多孔質膜フィルム25はプラズマ重合室14へ移送され、ここでプラズマ放電によりその両表面に同時にプラズマ重合層が形成される。その後、この多孔質膜フィルム25は準備室13側の巻取・巻出機構31に巻き取られた後、外部に取り出される。

本実施例の機能性膜の製造装置では、準備室13

およびスパッタ室15において多孔質膜フィルム25の清浄化を行い、さらにスパッタ室15で多孔質膜フィルム25の両表面に同時に銀の薄膜を形成した後、プラズマ重合室14へ移行させて多孔質膜フィルム25の両表面に同時にプラズマ重合層を形成するが、これらプロセス間では多孔質膜フィルム25は大気中に取り出されることがなく、真空状態を維持したまま処理がなされる。したがって、一連のプロセスを連続して短時間に行うことができる。また、膜表面に欠陥が生じたり、不純物で汚染されるおそれがなく、抗菌性を育し、かつ親水性の複合機能性膜を安定して製造することができる。

なお、上記実施例においては、スパッタ室15での処理を先に行い、その後プラズマ重合室14での処理を行うようにしたが、この順序は任意であり、巻取・巻出機構31、32により多孔質膜フィルム25の進行方向を制御することにより、一方のプロセスのみを行ったり、両プロセスを交互に繰り返す等の選択を自由に行うことができる。また、上記実施例においては、プラズマ重合室14とスパッタ室

15

15との間には隔壁46を設ける構成としたが、これは必須のものではなく、同一の部屋内でプラズマ重合とスパッタリングの処理をそれぞれ行う構成とすることもできる。

さらに、上記実施例においては、スパッタリングとともにプラズマ重合を行う装置について説明したが、プラズマ放電の後、グラフト用単体を供給することによりプラズマグラフト重合を行うことも可能であり、これによりスパッタリングおよびプラズマグラフト重合の両プロセスを連続して行う装置を実現することができる。

また、上記実施例においては、被処理フィルム状物として多孔質膜フィルム25を用いて説明したが、その他金属フィルムたとえばアルミニウム箔や鉄板等を用いることもできる。また、本発明のフィルム状物は硬質な厚味のフィルム状のものに限らず、柔軟、チューブ状等のものも含まれるものとする。

〔発明の効果〕

以上説明したように請求項1記載の機能性フィルム状物の製造方法によれば、真空雰囲気中において

16

被処理フィルム状物の両表面をそれぞれ同時に清浄化するとともに、真空雰囲気中において清浄化した被処理フィルム状物の両表面にそれぞれ同時にプラズマ重合層を形成させるようにしたので、被処理フィルム状物の表面に欠陥が生じたり、不純物で汚染されることがなく、しかも被処理フィルム状物の両表面にそれぞれ均質なプラズマ重合層を形成することができる。

また、請求項2記載の機能性フィルム状物の製造方法によれば、前記被処理フィルム状物の清浄化を真空プラズマ放電により行うようにしたので、真空排気のみによる清浄化処理を行った場合に比べて、プラズマ重合時に基材の分解に起因する放出ガスが減少し、プラズマ重合速度やプラズマ重合層の膜厚および基材への付着性を向上させることができる。また、片面で行う場合より効率良く清浄化することができる。

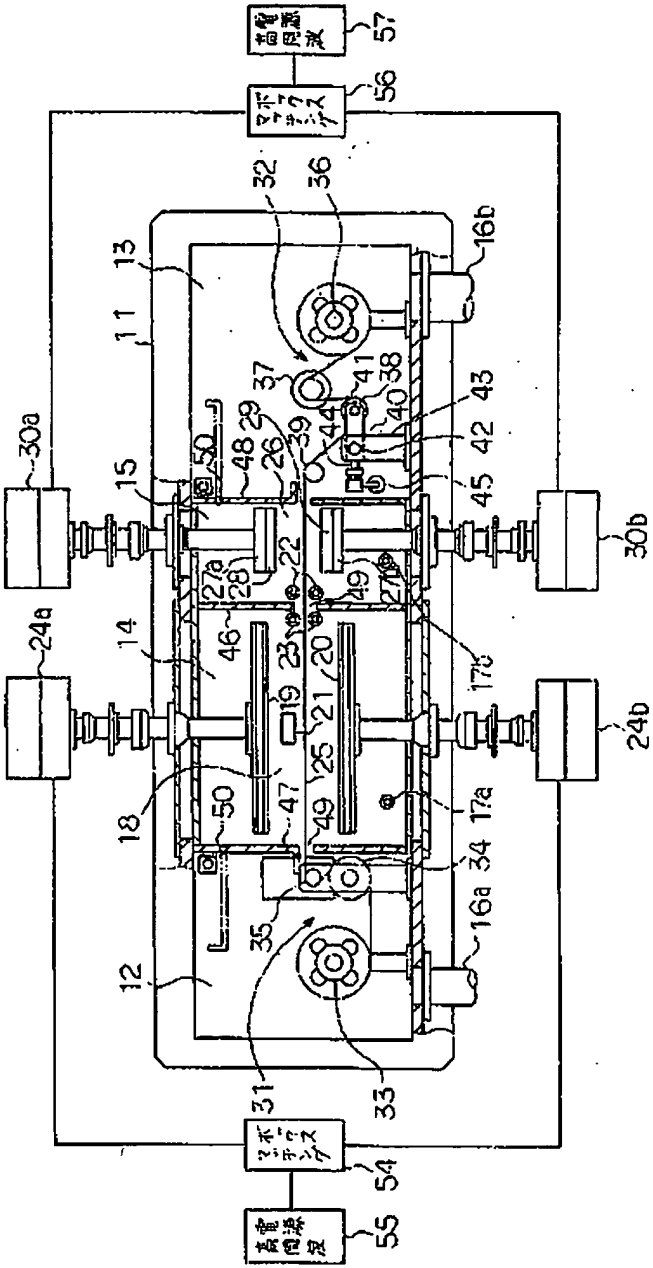
さらに、請求項3記載の機能性フィルム状物の製造装置によれば、被処理フィルム状物を準備室とプラズマ重合室との間で真空状態を保持したまま双方

17

18

特開平 4-110328(7)

第 1 図



特開平 4 -- 110328 (8)

第 2 図

